

# Zur Reaktion von Aminosäurederivaten mit Molybdäntrioxid und mit Molybdänpentachlorid

Sapper, Götz-Ekkehard  
Wannagat, Ulrich

Veröffentlicht in:  
Abhandlungen der Braunschweigischen  
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 25, 1975,  
S.17-24



Verlag Erich Goltze KG, Göttingen

# Zur Reaktion von Aminosäurederivaten mit Molybdäntrioxid und mit Molybdänpentachlorid

Von Götz-Ekkehard Sapper<sup>1)</sup> und Ulrich Wannagat<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

(Eingegangen am 15.3.1975; genehmigt in der Sitzung der Klasse für Naturwissenschaften und Mathematik am 11.4.1975)

## Übersicht

Einige Aminosäurederivate des Typs  $RR'N-CHR''-COOH$  reagieren mit  $MoO_3$  in siedender wässriger Lösung zu Komplexen der Zusammensetzung A. Im Falle des Dimethylaminoessigesters konnte dabei als Zwischenprodukt auch C1 abgefangen werden. Die Verbindungen der Substanzklasse A zeigen das Verhalten der Photochromie.  $MoCl_5$  reagiert in wässrigem System mit Derivaten des Glycins in unübersichtlicher Weise; den dabei entstehenden Verbindungen werden die Strukturformeln D bis H zugeordnet. Es gelang nicht, durch Einsatz silylierter Aminosäuren kovalente Mo-N-Bindungen aufzubauen.

## Summary

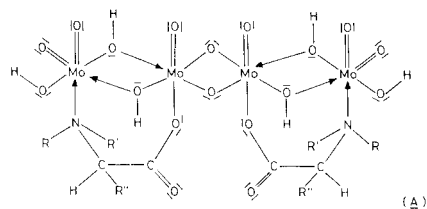
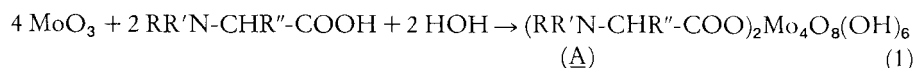
Some derivatives of amino acids of the type  $RR'N-CHR''-COOH$  react with  $MoO_3$  in boiling aqueous solution resulting in complexes of the composition A. In the case of the ethylester of dimethylamino acetic acid it was possible to catch C1 as an intermediate. Compounds of the Type A are sensitive to insolation (photochromatic effects).  $MoCl_5$  reacts in aqueous medium with derivatives of glycine in an unmethodical way. We suggest the isolated compounds to have the formulae D to H. Attempts to prepare a Mo-N covalent bond by means of silylated amino acids have not been successful.

## 1. Einführung

Komplexverbindungen des Molybdäns mit Aminosäuren finden als mögliche Modells-substanzen für Enzyme wie Nitrogenase oder Xanthinoxidase, die die Fixierung, Reduzierung und Überführung des Luftstickstoffs in Pflanzenproteine mit bewirken, ein zunehmend wachsendes Interesse<sup>3,4</sup>. Da Molybdän im Boden nur in der +6-wertigen Form als Molybdänsäure bzw. ihren Salzen vorliegt, schien die Frage berechtigt, ob es bereits in dieser Form mit Aminosäurederivaten Verbindungen einzugehen vermag. Andererseits spielt bei der Luftstickstoff-Fixierung sicher niederwertiges Molybdän eine Rolle, so daß der Problemkreis der vorliegenden Untersuchungen auch auf  $MoCl_5$  ausgedehnt wurde.

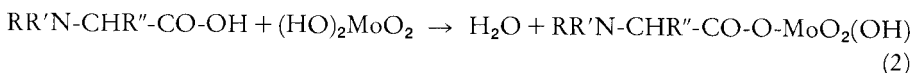
## 2. Zur Reaktion von Molybdäntrioxid in wäßrigem Medium mit Aminosäurederivaten

Trägt man Molybdäntrioxid im Unterschuß in siedende wäßrige Lösungen von Aminosäuren oder deren Derivaten ein, so kristallisieren nach Einengen oder Äthanolzugabe weiße, wohlausgeprägte Substanzen mit Ausbeuten um 30–40%. Sie enthalten Aminosäure(derivat) und Mo(VI) im Verhältnis 1:2, sind praktisch nicht flüchtig, zersetzen sich beim Erhitzen oberhalb 250–270° und zeigen deshalb auch keinen Schmelzpunkt. Dieser Eigenschaften wegen ist eine Strukturaufklärung recht schwierig. Wir nehmen in Analogie zu ähnlichen Koordinationsverbindungen des Mo(VI) bevorzugt Strukturtyp A an und stellen die Alternative B vorerst nur zur Diskussion. Eine Entscheidung sollte sich durch Röntgenstrukturanalyse fällen lassen.



	R	R'	R''	Zers.
A 1	H	me	H	> 270°
A 2	me	me	H	> 270°
A 3	et	et	H	> 250°
A 4	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		H	> 270°
A 5	me	me	me	> 240°

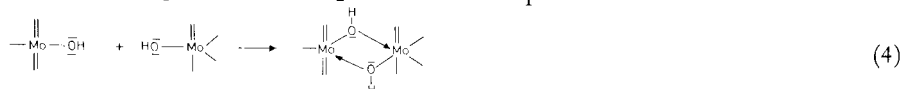
Die Verbindungen des Typs A leiten sich von der Molybdänsäure  $\text{O}_2\text{Mo}(\text{OH})_2$  ab. Sie bildet im Falle der beiden mittelständigen Mo-Atome der Struktur A mit der Aminosäure ein gemischtes Anhydrid aus:



Um die Koordinationszahl 6 für Mo zu erreichen, dimerisiert sich dieses:



und addiert über die Ausbildung von  $\mu$ -Hydroxo-Brücken je ein weiteres Molekül Molybdänsäure pro Mo im  $\text{MoO}_2\text{Mo}$ -Strukturkomplex:



Die äußeren Mo-Einheiten erreichen ihre Koordinationszahl 6 endgültig durch eine Donorbindung vom Stickstoffatom der Aminosäure.

Strukturvorschlag B unterscheidet sich von A nur dadurch, daß die Koordination zu den äußeren Mo-Atomen über den Sauerstoff der Carbonylgruppe und nicht über den Stickstoff der Aminogruppe erfolgt, ähnlich wie bei Struktur H.

Im Einzelnen setzen sich unter diesen Aspekten um:

(Rk. 5) Sarkosin,  $\text{CH}_3\text{NH-CH}_2\text{-COOH}$ , ebenso wie (Rk. 6) Sarkosinäthylesterhydrochlorid,  $\text{CH}_3\text{NH-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$ , zu A 1;

(Rk. 7) N, N-Dimethylglycin,  $(\text{CH}_3)_2\text{N-CH}_2\text{-COOH}$ , zu A 2;

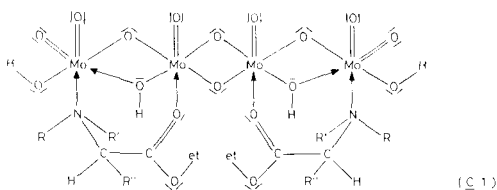
Diäthylaminoessigester,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$ , unter vorhergehender alkalischer Verseifung zu A 3;

Zur Reaktion von Aminosäurederivaten mit Molybdäntrioxid und mit Molybdänpentachlorid 19

Piperidinoessigester,  $(\text{CH}_2)_5\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ , ebenfalls unter alkalischer Verseifung zu A 4;

2-Dimethylamino-propionester,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOC}_2\text{H}_5$ , in analoger Weise zu A 5.

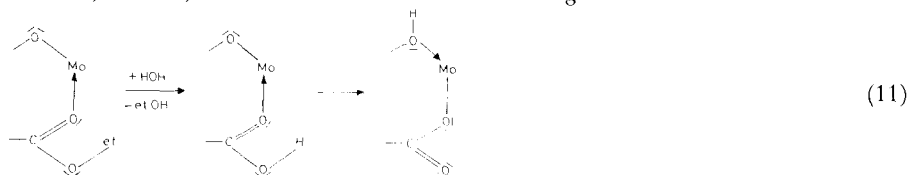
Im Falle des Dimethylaminoessigesters,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ , ließen sich zwei Substanzen isolieren. Nach mehrstündiger Reaktionsdauer (Rk. 8) hat sich A 2 gebildet. Innerhalb weniger Minuten fällt jedoch zuvor (Rk. 9) eine durchsichtig-kristalline Substanz von hellblauem Schimmer an. Sie besitzt einen definierten Schmelzpunkt ( $196^\circ$ ), ist etwas flüchtig und löst sich relativ gut in Wasser (13,9 g/Liter). Ihr ordnen wir die Struktur C 1 zu.



C 1  $\text{R}, \text{R}' = \text{me}, \text{R}'' = \text{H}$

Der Übergang nach A 2 bei längerer Umsetzungsdauer  $\text{C} 1 + 2 \text{HOH} \rightarrow \text{A} 2 + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (10) ist danach naheliegend:

nach Verseifung erfolgt aus der Zwischenstufe lediglich Wanderung eines Protons und mesomere Verschiebung von Elektronen:



Es gelang leider nicht, mit Dimethylaminoessigsäuremethylester,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$ , das zu C 1 analoge Produkt mit einer Ome-Gruppe zu isolieren; über Verseifungsreaktionen entstand stets nur A 2 (Rk. 12).

Bei einer Reihe weiterer Aminosäuren wie Phenylalanin, Prolin oder Glutaminsäure zeigte sich wohl Wechselwirkung mit  $\text{MoO}_3$ , da ihre optisch aktiven Formen in entsprechenden Lösungen die spezifische Drehung änderten, doch ließen sich aus diesen Lösungen keine einheitlichen Produkte isolieren. Dagegen konnten zu A analoge Derivate des Alanins und  $\beta$ -Alanins bereits früher dargestellt werden (vgl. <sup>1)</sup>).

Keine Reaktion ließ sich erkennen mit Glycin, Glycinäthylester, Glycinäthylesterhydrochlorid, N-Benzylglycinäthylester, N-Ureidoglycin, Cystin, dem Dipeptid aus Histidin (His  $\rightarrow$ ) und  $\beta$ -Aminopropionsäure oder einem Tripeptid aus Glutaminsäure, Cystin und Glycin (Gly  $\rightarrow$  Cys  $\rightarrow$  Glu).

Die Verbindungen der Strukturklasse A besitzen eine überraschende Empfindlichkeit gegen Licht. Bestrahlt man sie mit Sonnen- oder UV-Licht, so verfärben sie sich in kurzer Zeit nach Braun. Aufbewahren im Dunkeln läßt diese Bräunung wieder verschwinden. Der Prozeß läßt sich beliebig oft wiederholen. Die Ursache für diese Photochromie konnte bisher nicht erkannt werden. Die IR-Spektren der weißen wie der braunen Modifikation sind identisch. Eine Änderung der Oxydationsstufe des Molybdäns läßt sich weder über die Magnetwaage noch durch Titration mit Cer(IV)-sulfat

nachweisen. Die Geschwindigkeit der Braunfärbung verläuft parallel zur Strahlungsintensität der Lichtquelle.

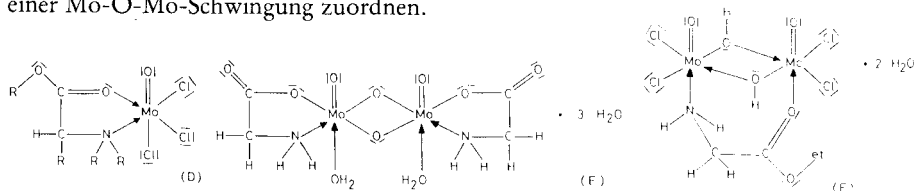
Molekulargewichte konnten der geringen Löslichkeit von A in allen Lösungsmitteln wegen nicht ermittelt werden; für Massenspektren waren die Flüchtigkeiten zu gering. Nur in C1 ließ sich der Peak des Aminosäureliganden mit  $m/e = 131$  erkennen. Neben den Elementaranalysen (Tab.1) blieben somit nur die in KBr aufgenommenen IR-Spektren zum Strukturnachweis. Es finden sich sowohl die charakteristischen Schwingungen um  $950\text{ cm}^{-1}$  für die  $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$ -Gruppe (mit cis-Stellung der O-Atome im Oktaeder) und um  $800\text{ cm}^{-1}$  für die  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ - bzw. die  $\text{MoO}_2\text{Mo}$ -Gruppierung, als auch andererseits die  $\nu_{\text{as}}$  und  $\nu_{\text{s}}$   $\text{OC}=\text{O}$ -Schwingungen als Hinweis auf die Organoliganden (Tab.2). In C1 spricht die starke Bande bei  $1742\text{ cm}^{-1}$  für die unveränderte Ester-Gruppierung ( $\nu_{\text{s}}(\text{RO})\text{C}=\text{O}$ ). Wasserstoffbindungen der OH-Einheiten deuten sich nur bei A3 und A5 an.

### 3. Zur Reaktion von Molybdänpentachlorid in wäßrigen Lösungen mit Glycin und seinen Derivaten

Da Molybdän in den Fermenten zur Luftstickstoff-Fixierung mit hoher Wahrscheinlichkeit auch in niedrigeren Oxydationsstufen als +6, vermutlich +5, auftreten wird, haben wir einige Umsetzungen solcher Molybdänverbindungen mit Aminosäurederivaten durchgeführt. Über Versuche mit Molybdänpentachlorid in Diäthyläther oder mit Molybdän(V)oxidtrichlorid, bei denen sich die einkernigen Adduktkomplexe D bilden, wurde bereits ausführlich berichtet<sup>5</sup>.

Zusätzliche Versuche mit  $\text{MoCl}_5$  in wäßrigem System verliefen weit weniger übersichtlich. Die  $\text{MoCl}$ -Bindungen können dabei teilweise, aber auch ganz hydrolysiert werden. Eingesetzt wurden in diesen Untersuchungen hauptsächlich Glycin,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ , und seine Derivate wie  $\text{Cl}^- [\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COOH}]$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  und  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ . Sie führten jeweils zu unterschiedlichen Produkten.

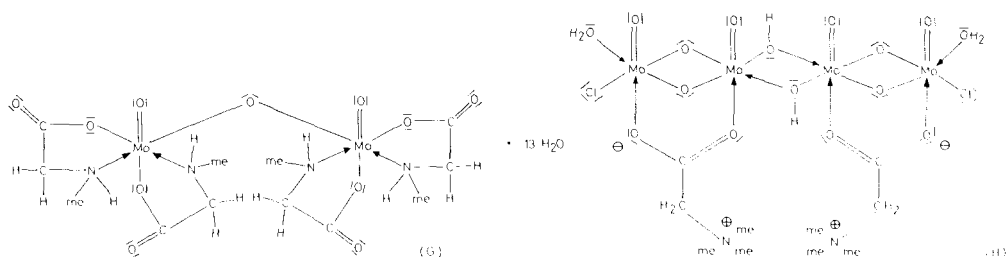
Bei der Umsetzung mit Glycin in  $3n\text{ HCl}$  und anschließender Neutralisation mit  $6n\text{ NaOH}$  (Rk. 13) erhält man ein braunes, amorphes Produkt. Es zeigt bis  $320^\circ$  keinen Schmelzpunkt und ist unlöslich in organischen Lösungsmitteln. In Wasser bildet es in der Siedehitze ein braunes Gel. Aus der Analyse geht die Zusammensetzung E hervor (Tab.1). Eine danach aufgestellte Struktur ist mehr spekulativer Natur. Im Massenspektrum konnten nur Glycinfragmente eindeutig erkannt werden. Im IR-Spektrum läßt sich eine starke Bande bei  $974\text{ cm}^{-1}$  einer  $\nu_{\text{s}}\text{ Mo}=\text{O}$ , eine mittelstarke bei  $724\text{ cm}^{-1}$  einer  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ -Schwingung zuordnen.



Setzt man analog Glycinäthylesterhydrochlorid um (Rk.14), erhält man einen braunen Stoff, der aus siedendem Wasser in hellbraunen Plättchen kristallisiert.

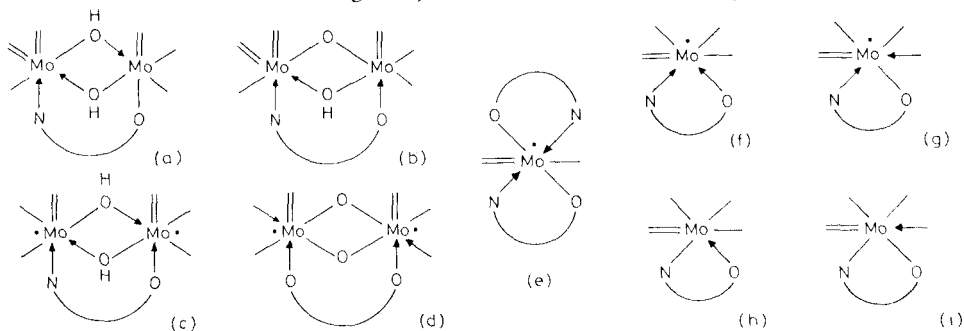
Er schmilzt nicht bis  $320^\circ$ . Aus der Elementaranalyse ergibt sich die in Tab.1 für F angeführte Zusammensetzung. Versuchsweise wird diesem Stoff die Struktur eines zweikernigen Molybdänkomplexes zugeordnet, zumal ein Verhältnis Molybdän : Aminosäure wie 2 : 1 vorliegt. Im IR-Spektrum finden sich Banden für die  $\nu\text{OH}$ ,  $\nu\text{NH}$  und  $\nu\text{CH}$ -Schwingungen, dann eine weitere starke bei  $740\text{ cm}^{-1}$ , wie sie meist für  $\nu\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$  gefunden wird, sowie die für  $\nu\text{Mo}=\text{O}$  charakteristische starke Bande bei  $957\text{ cm}^{-1}$ .

Wieder zu einem anderen Molybdän : Aminosäureverhältnis, nämlich 1:2, führte die analoge Umsetzung (Rk.15) von  $\text{MoCl}_5$  mit Sarkosin. Der braune, bis  $320^\circ$  nicht schmelzende Feststoff löst sich in heißem Wasser, fällt daraus aber beim Abkühlen als Gel an. Selbst Trocknen über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  im Vakuum, wobei ein braunes, amorphes Pulver zurückbleibt, ergibt ein Produkt G, das noch erstaunlich viel Kristallwasser enthält (Tab.1). Wir ordnen ihm versuchsweise die nachfolgende Struktur zu. Im IR-Spektrum finden sich neben den Banden für  $\nu\text{OH}$ ,  $\nu\text{NH}$  und  $\nu\text{CH}$  eine starke Bande bei  $960\text{ cm}^{-1}$ , die man  $\nu\text{Mo}=\text{O}$  zuordnen könnte, daneben eine weitere starke bei  $735\text{ cm}^{-1}$ , die in das Gebiet der  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ -Schwingungen fällt.

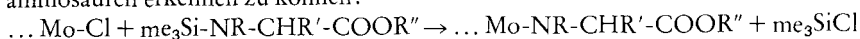


Mit Betain ergibt  $\text{MoCl}_5$  über Rk.16 ebenfalls, dieses Mal in einer Lösung von Wasser und Methanol, eine orangebraune Lösung, aus der ein ebenso gefärbtes festes Produkt H ausfällt. Es schmilzt ebenfalls nicht bis  $320^\circ$ . Der Elementaranalyse (Tab.1) nach liegt hier wieder ein Molybdän : Aminosäureverhältnis von 2 : 1 wie in A, C oder E vor. Der Strukturvorschlag basiert auf Analogieschlüssen. Endgültige Aufklärung ist wie bei den vorhergehenden Fällen nur durch Röntgenstrukturanalyse zu erwarten, vorausgesetzt, es lassen sich geeignete Kristalle davon herstellen.

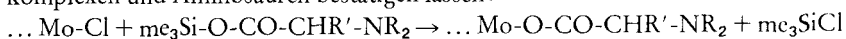
#### 4. Zur Reaktion von einigen silylierten Aminosäuren mit Molybdänderivaten



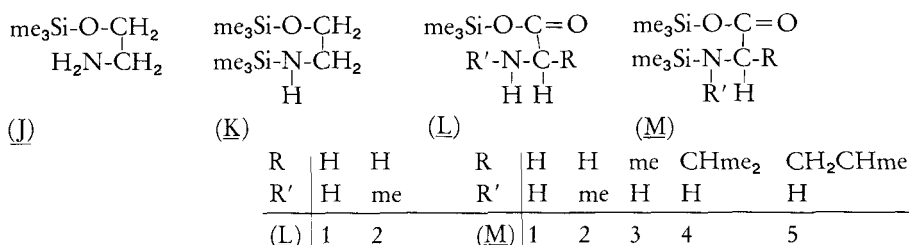
Die bisherigen Umsetzungen zwischen Aminosäurederivaten und Molybdänverbindungen ließen sich durch koordinative Bindung des Aminosäurederivates an ein- oder auch zweikernige Molybdänkomplexeinheiten [(a) bis (g)] deuten, und nur über die OH-Gruppe der Carboxylgruppe einer Aminosäure schien sich auch eine kovalente Bindung [(a), (e), (g)] auszubilden. In jedem Falle trat vom N-Atom der Aminosäure aus nur eine koordinative Bindung auf. Ob auch kovalente N-Mo-Bindungen zwischen Aminosäure und Molybdän möglich sind [(h), (j)], hofften wir durch Einsatz von Silylaminosäuren erkennen zu können:



Analog sollten sich auch die kovalenten Mo-O-Bindungen zwischen Molybdänkomplexen und Aminosäuren bestätigen lassen:



Zur Anwendung kamen einmal die silylierten Äthanolamine und Trimethylsilylaminosäuren



auf der anderen Seite vielfältig abgewandelte Molybdänverbindungen der Oxydationsstufen +3 bis +6. So breit auch diese Variationen durchgeführt wurden: in keinem Falle gelang es, von der Kristallform oder Elementaranalyse her einheitliche Verbindungen zu isolieren. Geprüft wurden in dieser Weise Umsetzungen von MoCl<sub>3</sub> mit L 1, von Mo(THF)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> mit J, L 1 und M 1, von Mo(NCpr)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> mit M 2, von MoCl<sub>5</sub> mit J, K, M 1 und M 2, von MoOCl<sub>3</sub>(Oet<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit J, K, L 1, M 2, M 5, von MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit L 2, M 4, von MoOCl<sub>4</sub> mit M 2 und von MoOCl<sub>4</sub>(NCpr)<sub>2</sub> mit J, L 1 und L 2.

### Experimenteller Teil

**Di-μ-oxo-bis [di-μ-hydroxo-μ-(N, O-aminoacetato)-dioxohydroxomolybdän(VI)-oxomolybdän(VI)] A**

A 1, -methylaminoacetato-: (Rk. 5) Man gibt 7,2 g (0,05 Mol) MoO<sub>3</sub> zu einer Lösung von 8,9 g (0,1 Mol; = 4facher Überschuß) Sarkosin in 100 ml Wasser, erhitzt 5 Std. unter Rückfluß zum Sieden und engt auf 40 ml ein. Beim Abkühlen kristallisieren 3,7 g (37%, bezogen auf Mo) A 1 in feinen, sich vernetzenden Nadeln. Sie werden nach Filtration mit wenig Wasser/Äthanol gewaschen und im Vakuum über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet.

(Rk. 6) Zu der heißen Lösung von 14,62 g (0,095 Mol) Sarkosinäthylesterhydrochlorid in 50 ml Wasser tropft innerhalb von 5 Min. die Lösung von 6,85 g (0,047 Mol) MoO<sub>3</sub> in 20 ml 6n KOH. Nach 6stdg. Erhitzen zum Sieden unter Rückfluß versetzt man mit 3n HCl bis zur schwach sauren Reaktion, engt auf 40 ml ein und gibt so lange Äthanol

zu, bis eine gerade auftretende Trübung durch Erwärmen wieder zum Verschwinden gebracht werden kann. Beim Abkühlen fallen 3,2 g (34%) A1, die wie oben weiterbehandelt werden.

A2, -dimethylaminoacetato-: (Rk. 7) Analog Rk. 5 bilden sich aus 7,52 g (0,052 Mol)  $\text{MoO}_3$  und 10,76 g (0,105 Mol) N, N-Dimethylglycin 4,2 g (46%) A2.

(Rk. 8) Analog Rk. 6 bilden sich aus 6,45 g (0,045 Mol)  $\text{MoO}_3$  und 11,76 g (0,09 Mol) Dimethylaminoessigester 2,8 g (31%) A2.

(Rk. 12) Analog Rk. 6 bilden sich aus 7,73 g (0,054 Mol)  $\text{MoO}_3$  und 12,42 g (0,107 Mol) Dimethylaminoessigsäuremethylester 3,5 g (32%) A2.

A3, -diäthylaminoacetato-: Analog Rk. 6 aus 6,74 g (0,047 Mol)  $\text{MoO}_3$  und 14,90 g (0,094 Mol) Diäthylaminoessigester. Ausbeute an A3: 2,7 g (27%).

A4, -piperidinacetato-: Analog Rk. 6 aus 7,24 g (0,05 Mol)  $\text{MoO}_3$  und 17,22 g (0,101 Mol) N-Piperidinoessigester. Ausbeute an A4: 4,6 g (41%).

A5, -2-dimethylaminopropionato-: Analog Rk. 6 aus 6,56 g (0,046 Mol)  $\text{MoO}_3$  und 13,22 g (0,091 Mol) N, N-Dimethylalaninäthylester. Ausbeute an A5: 3,9 g (41%).

**Di- $\mu$ -oxo-bis [ $\mu$ -oxo- $\mu$ -hydroxo- $\mu$  (N, O-dimethylaminoessigsäureäthylester)-dioxo-hydroxomolybdän(VI)-oxomolybdän(VI)] (C1)**

(Rk. 9): Zur warmen Lösung von 10,63 g (0,081 Mol) Dimethylaminoessigsäureäthylester in 100 ml Wasser gibt man 5,82 g (0,0405 Mol)  $\text{MoO}_3$  und erhitzt so lange unter Rückfluß, bis die Lösung klar ist. Darauf versetzt man die heiße Lösung so lange mit Äthanol, bis die auftretende Trübung gerade noch durch weiteres Erhitzen zum Verschwinden gebracht werden kann. Beim Abkühlen scheiden sich 1,8 g (20%) C1 in farblosen Kristallen ab, die abfiltriert, mehrfach gewaschen und aus Wasser umkristallisiert werden, wobei sie in farblos-glitzernden Blättchen anfallen.

**Di- $\mu$ -oxo-bis [oxoaquo-(N, O-glycinato)-molybdän(V)]-trihydrat (E)**

(Rk. 13) Zu der eisgekühlten Lösung von 4,32 g (0,016 Mol)  $\text{MoCl}_5$  in 50 ml 3n Salzsäure tropfen innerhalb 10 Min. 2,37 g (0,032 Mol) Glycin, in 50 ml Wasser gelöst, wobei eine Verfärbung nach Braun eintritt. Danach versetzt man mit 6n NaOH bis zur neutralen Reaktion, filtriert den gebildeten braunen Niederschlag über eine Umkehrfritte ab, wäscht mehrfach nach und trocknet im Vakuum über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Ausbeute: 2,3 g (59%) E.

**Di- $\mu$ -hydroxo- $\mu$ -(N, O-äthylglycinato)-bis [dichlorooxomolybdän(V)]-dihydrat (F)**

(Rk. 14) Analog zu Rk. 13 aus 5,56 g (0,02 Mol)  $\text{MoCl}_5$  und 4,53 g (0,041 Mol) Glycinäthylesterhydrochlorid. Der braune Niederschlag kristallisiert aus heißem Wasser hellbraun und feinkristallin. Ausbeute: 1,2 g (22%) F.

**$\mu$ -Oxo-bis [bis (N, O-sarkosinato)-oxomolybdän(V)]-tridekahydrat (G)**

(Rk. 15) Analog zu Rk. 13 aus 3,67 g (0,013 Mol)  $\text{MoCl}_5$  und 2,39 g (0,027 Mol) Sarkosin. Eine Umkristallisation des braunen Reaktionsproduktes war nicht möglich. Bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet fielen 1,9 g (34%) G an.



**Di- $\mu$ -hydroxo-bis [di- $\mu$ -oxo- $\mu$ -(O, O-betain)-oxomolybdän(V)-chloroaquooxomolybdän(V)] (H)**

(Rk. 16) Analog zu Rk. 13 aus 7,40 g (0,027 Mol)  $\text{MoCl}_5$  und 6,33 g (0,054 Mol) Betain (in einem Wasser/Methanol-Gemisch gelöst). Es fallen nach üblicher Aufbereitung 2,4 g (40%) **H** als orangebraunes Produkt an.

Tabelle 1: Elementaranalysen der neu dargestellten Verbindungen

Lfd. Nr.	Summenformel	Mol-gew.	%C		%H		%Mo		%N	
			ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
<b>A1</b>	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Mo}_4\text{N}_2\text{O}_{18}$	789,97	9,12	8,90 <sup>a</sup> 9,23 <sup>b</sup>	2,30	2,24 2,38	48,57	47,03 47,10	3,55	3,50 3,50
<b>A2</b>	$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{Mo}_4\text{N}_2\text{O}_{18}$	818,03	11,75	10,98	2,71	2,55	46,91	46,53	3,42	3,35
<b>A3</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Mo}_4\text{N}_2\text{O}_{18}$	874,13	16,49	16,55	3,46	3,53	43,90	43,90	3,20	3,17
<b>A4</b>	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{Mo}_4\text{N}_2\text{O}_{18}$	898,16	18,72	18,23	3,37	3,10	42,73	44,32	3,12	3,21
<b>A5</b>	$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{Mo}_4\text{N}_2\text{O}_{18}$	846,08	14,20	14,32	3,09	3,12	45,36	46,20	3,31	3,23
<b>C1</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Mo}_4\text{N}_2\text{O}_{18}$	874,13	16,48	17,04	3,46	3,61	43,90	44,95	3,20	3,00
<b>E</b>	$\text{C}_4\text{H}_{18}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_{13}$	494,07	9,72	10,43	3,67	4,08	38,84	36,75	5,67	6,15
<b>F</b>	$\text{C}_4\text{H}_{15}\text{Cl}_4\text{Mo}_2\text{NO}_8$	538,86	8,91	8,53	2,80	3,12	35,60	35,67	2,60	2,32 <sup>c</sup>
<b>G</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{50}\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_{24}$	826,43	17,44	17,44	6,10	6,17	23,22	22,64	6,78	6,36
<b>H</b>	$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{Mo}_4\text{N}_2\text{O}_{16}$	887,00	13,54	14,50	3,18	3,51	43,26	42,83	3,15	3,16 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> nach Rk. (5); <sup>b</sup> nach Rk. (6); <sup>c</sup> %Cl ber. 26,32, gef. 26,50; <sup>d</sup> %Cl ber. 7,99, gef. 7,22.

Tabelle 2: Charakteristische Banden in den IR-Spektren von **A** und **C**

	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>A4</b>	<b>A5</b>	<b>C1</b>
$\nu$ OH	3448 s	3448 s	3562 m 3438 s	3424 s	3580 s 3460 m	3424 m
$\nu$ NH	3125 s					
$\nu_{\text{as}}$ OC=O	1639 s	1612 s	1630 s	1612 s	1612 s	1623 m
$\nu_{\text{s}}$ OC=O	1418 m	1408 s	1409 s	1398 s	1430 s	1418 s
$\nu$ MoO <sub>2</sub>	961 s 951 s 929 s	961 s 951 s	953 s 918 s	952 s 925 s	952 s 920 s	956 s 951 s
$\nu$ MoOMo	834 s 772 m	862 w 772 m	813 w 797 w	848 w 770 m	895 s 770 m	847 s 801 m 742 m

**Literatur**

- <sup>1</sup> Mit Auszügen aus der Dissertation G. E. Sapper, Techn. Univ. Braunschweig 1973.
- <sup>2</sup> Dr. G. E. Sapper und Prof. Dr. U. Wannagat. Institutsanschrift: D-33 Braunschweig, Pockelsstraße 4.
- <sup>3</sup> L. R. Melby, Inorg. Chem. [Washington] 8, 349 (1969).
- <sup>4</sup> J. Chatt, Proceed. Royal Soc. B 172, 317 (1969).
- <sup>5</sup> G. E. Sapper u. U. Wannagat, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).